

特許出願 (3) 後記なし
昭和47年1月16日

特許出願人 井土武久

1. 発明の名称

エビハロヒドリン系弾性体の共加硫方法

2. 発明者

住所 神奈川県茅ヶ崎市浜見平13-8-502
氏名 伊藤 勲 (ほか2名)

3. 特許出願人

住所 東京都港区芝大門1丁目15番9号
名称 (200) 昭和電工株式会社 
代表者 井土武久

4. 代理人

郵便番号 105
住所 東京都港区芝大門1丁目15番9号
昭和電工株式会社内
氏名 (7118) 介護士 鈴木杏一 
(1)

方式
審査

47 047713

明細書

1. 発明の名称

エビハロヒドリン系弾性体の共加硫方法

2. 特許請求の範囲

エビハロヒドリンとエチレン性不飽和エポキサイドまたはエビハロヒドリンとエチレン性不飽和エポキサイドおよびアルキレンオキサイドから製造されたエビハロヒドリン系弾性体と天然または合成ゴムからなる弾性体組成物100重量部を0.1～5.0重量部（加硫する硫黄の量に換算して）の硫黄および/または硫黄放出型化合物ならびに0.1～2.0重量部のスルフエンアミド系化合物および/またはジテオカルバメート系化合物からなる加硫系の存在下で加硫することを特徴とするエビハロヒドリン系弾性体の共加硫方法に関する。

然または合成ゴムからなる弾性体組成物100重量部を0.1～5.0重量部（加硫する硫黄の量に換算して）の硫黄および/または硫黄放出型化合物ならびに0.1～2.0重量部のスルフエンアミド系化合物および/またはジテオカルバメート系化合物からなる加硫系の存在下で加硫することを特徴とするエビハロヒドリン系弾性体の共加硫方法に関する。

プロピレンオキサイドのごときアルキレンオキサイド単独を開環重合することにより得られる重合体またはアルキレンオキサイドとテリルクリシジルエーテルを共重合することにより得られる共重合体はゴム状特性を有し、硫黄または有機バーオキサイドを加硫剤として用いて加硫する方法が知られている（たとえば米国特許第3545347号明細書参照）。しかし得られる加硫物は耐油性、耐熱性および高温時の圧縮永久歪に乏しいため、高温時の用途を目的とした加硫法は必要なく、亜鉛草ーステアリン酸-硫黄-加硫促進剤の組合せて加硫が一般に行なわれる。

一方、エビクロルヒドリンのごときエビハロヒ

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑯特開昭 49-13251

⑯公開日 昭49.(1974)2.5

⑯特願昭 49-62213

⑯出願日 昭47.(1972)5.16

審査請求 未請求

(全10頁)

庁内整理番号

担当官コード	部課コード
6210	65
6660	62
6267	68

⑯日付 52年5月1日

6210	65
2500068	
25008271	
25008293	

ドリン開環重合することにより得られる重合体は同様にゴム状特性を有し、耐油性、耐熱性、耐寒性、耐ガス透過性をすぐれているが、加硫速度が遅く、短時間の一次加硫では実用的な物性を有する加硫弹性体を得ることはできない。また前加硫反応（スコーテ性）が激しく、加工上の安全性に乏しい。またこのエビハロヒドリン系重合体は耐熱的用途が主であるが、亜鉛配合のエビハロヒドリン系重合体の加硫物は高溫時の熱劣化が激しく、耐熱的用途には使用できない。さらに、高溫時の圧縮永久歪を改良された配合が要求されるが、アルキレンオキサイド系弹性体（たとえば、プロピレンオキサイドとアリルクリシジルエーテルとの共重合弹性体）の加硫系での高強度配合は高溫時の圧縮永久歪を考えると好ましくない。その上、側鎖ハロゲンの存在は塩素反応型の促進剤を好ましくないものとしている。すなわちこれらの促進剤は反応速度に温度依存性が小さく、低温で反応し、前加硫の原因となると同時に高溫でも反応速度が遅く、短時間加硫物の圧縮永久歪を悪化させ

ていて空気浴中にて老化試験を行なつたところ、前記加硫系で得られる加硫物は引張強度、伸び率などの低下が激しい。

エビハロヒドリン系弹性体の欠点である加硫弹性性、耐寒性を改良する方法として硫黄と加硫する他のゴム状物を混合し、この混合物を硫黄系の加硫剤を用いて共加硫する方法が提案されている（たとえば、特公昭43-18441号公報、特公昭46-56463号公報）。しかしながら、これらの共加硫の方法は加硫後の引張特性などの1次的物性に合致するよう加硫剤の量を使用する必要がある。たとえば、2種のゴム状物からなる混合物を共加硫する場合には、その溶解分配率的な考慮を行なつた量の2-メルカブトイミダゾリンを使用していた。すなわち1種の弹性体（たとえば、硫黄により加硫可能な弹性体）の加硫を促進するために、他の弹性体（たとえば、エビハロヒドリン系弹性体）に対して加硫剤との作用を与えないかまたは弱い作用しか与えない薬品を配合する必要があり、その結果使用する全體の加硫剤が多くな

ている。

これに対し、エビハロヒドリンとエチレン性不飽和エポキサイドから製造された弹性体（以下「エビハロヒドリン共重合弹性体」と云う）およびエビハロヒドリンとエチレン性不飽和エポキサイドおよびアルキレンオキサイドから製造された弹性体（以下「エビハロヒドリン三元系弹性体」と云う）は耐油性、耐熱性、耐ガス透過性、耐オゾン性、低温弹性および接着性をすぐれているため、広く用いられている。しかしながら、エビハロヒドリンを含有する弹性体は塩素一塩素結合構造を有する重合体に比べ不安定であるから、過酷な条件で加硫することが不可能である。

上記のエビハロヒドリン共重合弹性体またはエビハロヒドリン三元系弹性体は前記のどとて弹性性を有しているため、工業上特に特殊な弹性体として有望である。しかしながら、ゴム状物の一般的な加硫剤である硫黄-2-メルカブトイミダゾリン系で加硫した場合、その弹性体が有する耐熱性が必ずしも満足に発揮されない。たとえば、150

り、しかも短い加硫時間の範囲内で反応しない加硫剤が一次加硫後のゴム配合物に多量に存在す結果となり、これが共加硫弹性体を長時間高溫下において使用する場合、圧縮永久歪、伸びおよび引張強度などの機械的特性が著しく低下させていく。硫黄-2-メルカブトイミダゾリン系加硫剤を使用した場合、弹性体と加硫剤、加硫促進剤およびその他の添加剤（配合薬品）をロールミルまたはバンパリーミキサーで混練する際、混練において発生する熱により高い温度に達した時加硫反応がおこり、すなわちある温度以上になつた時前加硫の現象がおこり、その後の加硫成形作業時の流れの不良などの原因となることがある。したがつて、混練においてその温度に達しないよう充分に注意を払わなくてはならない。

本発明者らはエビハロヒドリン系弹性体と他の弹性体の混合物の共加硫方法について種々検索した結果、エビハロヒドリンとエチレン性不飽和エポキサイドまたはエビハロヒドリンとエチレン性不飽和エポキサイドおよびアルキレンオキサイド

から製造されたエビハロヒドリン系弾性体と天然または合成ゴムからなる弾性体の混合物を硫黄および／または硫黄放出型化合物ならびにスルフエントアミド系化合物および／またはジテオカルバメート系化合物からなる加硫系の存在下で加硫することにより耐油性、耐寒性がすぐれているばかりでなく、特に耐熱性ならびに高溫時の圧縮永久歪および機械的特性（たとえば 引張特性、伸び）がすぐれている共加硫物が得られることを見出しこの発明方法に到達した。

さらに、本発明で得られる共加硫物はエビハロヒドリン系弾性体の欠点である加硫弾性、耐摩耗性および加工性が他の弾性体を配合することにより改良され、また硫黄を含む加硫剤を使用するにもかかわらず、ロールミルまたはバンパリー・ミキサーで混練するときほとんど前加硫をしない。

本発明方法によればエビハロヒドリン系弾性体と他の弾性体を共加硫する際、同一の加硫剤を使用するため加硫剤、加硫促進剤および配合薬品の量が少なくてよく、得られる共加硫物の引張特性

作を施す必要もなく、いずれもすぐれた特性を有する共加硫物が得られる。

本発明において使用するエビハロヒドリン系共重合弾性体はエビハロヒドリンを80～99モル%およびエチレン性不飽和エポキサイドを20～1モル%含有するものであり、特にエビハロヒドリンを90～98.5モル%およびエチレン性不飽和エポキサイドを10～15モル%含有する弾性体が好適である。エチレン性不飽和エポキサイドが10モル%以下であれば加硫弾性、引張弾性などが劣り、20モル%以上であれば加硫弾性、圧縮永久歪などは良好であるが、耐熱特性、特に伸びの低下が激しい。

一方、エビハロヒドリン三元系弾性体はエビハロヒドリン、エチレン性不飽和エポキサイドおよびアルキレンオキサイドから製造された弾性体であり、エビハロヒドリンは少なくとも30モル%含有し、アルキレンオキサイドは多くとも65モル%含有するものであり、特にエビハロヒドリンを75～45モル%、エチレン性不飽和エポキサイドを10～1モル%およびアルキレンオキサイドを20～55

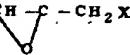
のどとき機械的特性ならびに耐熱性、圧縮永久歪などがすぐれている。

本発明において使用するエビハロヒドリン系共重合弾性体およびエビハロヒドリン三元系弾性体は分子中で不飽和結合の含有率が低く、低不飽和弾性体であるにもかかわらず、本発明方法で使用する硫黄を含有する加硫系で加硫することにより加硫速度が比較的速いアクリロニトリル-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ステレン-ブタジエンゴムおよび天然ゴムのどき不飽和基を分子中に比較的多く含有する弾性体とともに容易に加硫することができる。

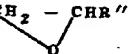
さらに、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ステレン-ブタジエンゴムのどき分子中に不飽和基を比較的多く含有する弾性体のみならず、エチレン-ブロビレン-ジエン三元系ゴム、シス-ポリブタジエン、イソブレン-1-イソブタレン共重合ゴム、およびブロビレン-アリルクリシジルエーテル共重合ゴムのどき不飽和基が分子中に比較的少ない弾性体とも特殊な操

作を施す必要もなく、いずれもすぐれた特性を有する共加硫物が得られる。

上記エビハロヒドリン系共重合弾性体およびエビハロヒドリン三元系弾性体に含まれるエビハロヒドリンは一般式



（ここで、R'は水素またはメチル基、Xは塩素または臭素）で示され、エビクロルヒドリン、2-メチルエビクロルヒドリンおよびエビブロムヒドリンがあげられるが、特にエビクロルヒドリシが好適である。エチレン性不飽和エポキサイドは一般式



（ここで、R''はエチレン性不飽和基を有する基）であり、不飽和クリシジルエーテル類（たとえば ピニルクリシジルエーテル、アリルクリシジルエーテル、ピニルシクロヘキシルエーテル、O-アリルフェニルクリシジルエーテル）、ジエンまたはポリエンのモノエポキサイド類（たとえば ブタジエンモノエポキサイド、クロロブレンモノエポキサイド、4,4'-エポキシ-2-ベンテン、

3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン, 1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエン)およびエチレン性不飽和カルボン酸のグリシジルエスチル類(たとえば グリシジルアクリレート, グリシジルメタクリレート, グリシジルクロトノート, グリシジル4-ヘプテノエート, グリシジル2,4-ジメチルペチノエート, グリシジルソルベート, グリシジルリノレート, 3-シクロヘキセンカルボン酸もしくは4-メチル-3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエスチル, 3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエスチル, グリシジルアビエート, グリシジル4-メチル-3-ベンテノエート)などがあげられる。

エビハロヒドリン三元系彈性体の一成分であるアルキレンオキサイドは一般式 $\text{CH}_2 - \text{CHR}'$

(ここで R' は水素, メチル基のごとき低級アルキル基またはフェニル基)であり, エチレンオキサイド, プロピレンオキサイド, プテン-1オキサイド, ステレンオキサイド, メチルグリシジ

ルエーテル, フェニルグリシジルエーテル, オクタデセン-1オキサイドがあげられるが, 特にエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドが好適である。

前記エビハロヒドリン系共重合彈性体およびエビハロヒドリン三元系彈性体はその成分であるエビハロヒドリン, エチレン性不飽和エポキサイドおよびアルキレンオキサイドは各成分をそれぞれ単独で使用してもよく併用してもよいが, 併用した場合, その成分の総和が前記の配合割合内に限定すべきである(たとえば アルキレンオキサイドとしてエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドを併用した三元系彈性体を使用する場合, その彈性体のうち, アルキレンオキサイドの総和は65モル%以下でなければならない)。

前記エビハロヒドリン系共重合体およびエビハロヒドリン三元系彈性体はそれぞれ公知の方法で製造することができる。その一例として, 有機アルミニウム化合物のごとき有機金属化合物と水, キレート剤またはカルボン酸の金属塩からなる触

媒系を用いて重合することにより得られるが, 前記触媒系にさらにアセチルアセトン, テトラヒドロフラン, 脂肪族エーテルまたはアミノ化合物を加えて共重合することにより一層重合速度の増加および平均分子量の大きい重合体が得られる。

重合反応は不活性液状有機希釈剤(たとえばジエチルエーテル, クロルベンゼン, ベンゼン, ローハブタン, トルエン)の存在下で行なわれるが, 沸状重合で行なうことも可能である。

重合速度は一般には-80~250°Cであり, 大気圧または自生圧で重合される。

上記の方法で製造されたエビハロヒドリン系共重合彈性体またはエビハロヒドリン三元系彈性体は無定形の液状重合体であり, 主鎖は3員環エーテルの開環重合が与えるポリエーテル構造をとり, 不飽和基は側鎖グループに存在する。

本発明においてエビハロヒドリン系彈性体と共加硫しうる他の彈性体は一般に硫黄加硫可能な彈性体であり, たとえば, ブタジエンゴム, スチレン-ブタジエンゴム, アクリロエトリル-ブタジエンゴム, エチレン-ブロピレン-ジエン三元系ゴムならびに天然ゴムおよびその塩素化物があげられる。これらのゴムは単独で使用してもよく, 併用してもよい。

エビハロヒドリン系共重合彈性体またはエビハロヒドリン三元系彈性体と上記他の彈性体の配合割合は得られる共加硫物の用途および他の彈性体の種類により異なるが, 一般にはエビハロヒドリン系彈性体99~20重量部に対し, 他の彈性体は1~80重量部である。エビハロヒドリン系彈性体の配合割合が多い場合は, 耐油性, 耐寒性, 耐ガス透過性および耐熱性がすぐれ, これに対し少ない場合は, 引張特性, 加硫特性および耐摩耗性がす

ぐれている。

また加硫剤として硫黄のかわりに、テトラメチルチウラムジスルファイト、ジベンタメチレンチウラムテトラサルファイトのごとき硫黄放出型の化合物を使用してもよい。これらの硫黄放出型の化合物による無硫黄加硫は共加硫重合体の耐熱性、耐老化性などを向上させる結果が得られる。また、本発明の共加硫物が主として使用される特殊な用途として使用されるものは少量の硫黄を配合するものであり、硫黄放出型の化合物が硫黄と併用されて特に良好な結果を得ることができる。

加硫剤である硫黄および/または硫黄放出型化合物と併用される加硫促進剤としてはスルファンアミド系化合物およびジテオカルバメート系化合物であり、スルファンアミド系化合物としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾテアゾールスルファンアミドおよびN-ヒーブテル-2-ベンゾテアゾールスルファンアミドがあげられ、ジテオカルバメート系化合物としては、ジメチルジテオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジテオカルバミン酸

る安定剤、加工助剤、可塑剤、充填剤、補強剤、難燃化剤、顔料（着色剤）ならびに発泡剤があげられる。さらに、高い温度で加硫する場合または比較的高い温度において共加硫物を使用する場合発生する塩化水素の捕促剤または塩化水素の発生の抑制剤としてマグネシウム、亜鉛、鉛、錫、アルミニウム、カルシウム、バリウム、カドミウムおよびアンチモンのごとき金属の化合物（たとえば、酸化物、有機カルボン酸塩、亜りん酸塩、炭酸塩）を添加することが望ましい。しかし酸化亜鉛は脱塩化水素を促進するため好ましくない。

本発明方法を実施する方法は、一般のゴム工業において用いられている方法を適用すればよく、特殊な混練および加硫方法を適用する必要はない。混練方法としては前記エビハロヒドリン系共重合弾性体またはエビハロヒドリン三元系弾性体とその他の弾性体に硫黄、加硫促進剤およびその他の配合薬品を同時に混練してもよく、また別々に配合してもよい。またエビハロヒドリン系共重合弾性体もしくはエビハロヒドリン三元系弾性体または

亜鉛、ジヨーブテルジテオカルバミン酸亜鉛、ジテオカルバミン酸鋼およびジテオカルバミン酸カドミウムなどがあげられる。

硫黄および/または硫黄放出型化合物ならびに上記加硫促進剤の配合割合は弾性体、加硫剤および加硫促進剤の種類、エビハロヒドリン系弾性体とその他の弾性体の混合割合ならびに加硫により得られる共加硫物の用途により異なるけれども、一般にはエビハロヒドリン系弾性体とその他の弾性体との合計量100重量部に対し、硫黄および/または硫黄放出型化合物は加硫する硫黄の量に換算して0.1～50重量部、好ましくは0.2～30重量部であり、最適には0.5～20重量部であり、加硫促進剤は0.1～2.0重量部、好ましくは0.1～5.0重量部であり、最適には0.2～4.0重量部である。

前記加硫促進剤は単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

その他の配合薬品の種類および添加量は得られる共加硫物の用途により異なるけれども、一般には、光（紫外線）、酸素、オゾンおよび熱に対する

はその他の弾性体にそれぞれ硫黄および/または硫黄放出型化合物、加硫促進剤およびその他の配合薬品をあらかじめ別々に配合し、その配合物を後に混練してもよい。

配合および混練の方法としてはロールミル、バンパリーミキサーのごとき装置を使用する機械的混練方法ならびに溶液ブレンドおよびエマルジョン共沈法などがあげられる。

上記の方法で得られる配合物は一般には120～250℃の温度で共加硫される。250℃以上では弾性体が分解するため好ましくない。また120℃以下では共加硫が不完全である。

また共加硫は実際には一般のゴムにおいて使用されているプレス加压機、押出機、射出成形機、トランスクワード成形機および複層物製造用加硫装置のごとき装置を使用して容易に行なうことができる。

本発明方法で得られる共加硫物は耐油性、耐熱性、耐ガス透過性、耐オゾン性および低臭特性がすぐれた弾性体であるばかりでなく、エビハロヒ

ドリン系弾性体の欠点である加硫弹性、圧縮永久歪および耐摩耗性も改良されているため、工業上有用な弾性体である。その用途としては、車輪用チューブ、チューブレスタイヤ、引布、耐油ホース、フレオン用ホース、ゴムライニング、ガスケット、印刷用ロール、バッキング、オーリング、オイルシール、窓枠、ダストカバー、ダイアフラムおよび耐油性ロールなどがあげられる。

以下、本発明を実施例でさらにくわしく説明する。

なお、実施例および比較例において引張強度および伸びはJIS K6301の方法にもとづいて測定した。硬度はJIS K6301の方法にもとづいて測定した。耐油試験はJIS K6301の方法にもとづいてASTM#3油中にて100°Cにおいて70時間後の体積変化率を求めた。圧縮永久歪はJIS K6301の方法にもとづき100°Cにおいて70時間経過後測定した。なお、圧縮永久歪用サンプルは155°Cにおいて45分間加熱を行なつた。老化試験は150°Cでギヤー老化試験機を用いて老化試験を行なつ

た。300多モジュラスはJIS K6301の方法にもとづいて測定した。またせい化点はJIS K6301の衝撃脆化試験法にもとづいて測定した。

実施例 1

エピクロルヒドリン(50.4モル%)、エチレンオキサイド(44.6モル%)およびアリルグリシンジルエーテル(5.0モル%)からなる三元系弾性体(以下「CHT」と云う)(ポリマー:ムーニー粘度ML₁₊₄ 66(100°C))50重量部ならびにアクリロニトリル含有量40%のアクリロニトリル-ブタジエンゴム(以下「NBR」と云う)(日本ゼオン社製、商品名ハイカーレ41、ポリマー:ムーニー粘度ML₁₊₄ 82(100°C))50重量部を二本のロールミル(ロール温度70°C)で20分間混練した。その配合物に硫黄0.6重量部、ステアリン酸亜鉛1重量部、酸化マグネシウム5重量部、カーボンブラック(FEF)50重量部、テトラメチルテトラムジスルトイド(硫黄放出型化合物TT)2重量部、シクロヘキシル-ベンゾテアジルスルファンアミド(加硫促進剤CZ)1重量部およびニッケル

ジブチルジテオカルバメート(老化防止剤NHC)1重量部を加え、左右に6回切り返しを行なつた。この混配合物をロールミルから切り離し、ロール間隔0.75mmとしてその間に混合物を通過させ、分散を行なう操作を10回繰返した後、シーティングを行なつた。得られた厚み22mmのシートより適当な部分を切り取り、155°Cにて30分間熱加圧プレスで金属製金型により加硫反応を行なつた。その結果、得られた共加硫物の引張強度は172kg/cm²であり、伸びは290%であり、硬度は75であつた。耐油試験は10%であり、70時間経過後の圧縮永久歪は365%であり、せい化点は-33°Cであつた。

比較例 1

弾性体としてCHTのみ(100重量部)を用いたほかは、混合方法および加硫方法は実施例1と同様に行なつた。得られた加硫物の引張強度は166kg/cm²であり、伸びは290%であつた。硬度は77であり、耐油試験は7%であつた。70時間経過後の圧縮永久歪は64.1%であり、せい化点は-57°Cであつた。

比較例 2

弾性体としてNBRのみ(100重量部)を用いたほかは、混合方法および加硫方法は実施例1と同様に行なつた。得られた加硫物の引張強度は202kg/cm²であり、伸びは370%であつた。硬度は71であり、耐油試験は7%であつた。70時間経過後の圧縮永久歪は22.0%であり、せい化点は-19°Cであつた。

実施例 2

実施例1において使用したCHT 90重量部およびNBR 10重量部を用いたほかは、実施例1と同様に混練し、加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は172kg/cm²であり、伸びは300%であつた。硬度は74であり、耐油試験は8%であつた。また70時間経過後の圧縮永久歪は59.5%であつた。

実施例 3

実施例1において使用したCHTを80重量部およびNBR 20重量部を用いたほかは、実施例1と同様に混練し、加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は165kg/cm²であり、伸びは290%であ

つた。硬度は75であり、耐油試験は10%であつた。また70時間経過後の圧縮永久歪は57.2%であつた。

実施例 4

実施例1において使用したCHTを70重量部およびNBR 50重量部を用いたほかは、実施例1と同様に混練し、加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は170N/mmであり、伸びは260%であつた。硬度は74であり、耐油試験は9%であつた。70時間経過後の圧縮永久歪は44.5%であり、せん化点は-44°Cであつた。

実施例 5

実施例1において使用したCHTを50重量部およびNBRを70重量部を用いたほかは、実施例1と同様に混練し、加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は184N/mmであり、伸びは310%であつた。硬度は72であり、耐油試験は10%であつた。70時間経過後の圧縮永久歪は30.0%であり、せん化点は-26°Cであつた。

実施例 6

実施例1において使用した加硫促進剤のかわり

た。得られた共加硫物の引張強度は195N/mmであり、伸びは310%であり、硬度は76であつた。70時間経過後の圧縮永久歪は52.0%であつた。

実施例 8

実施例7において使用した溶液重合ランダムステレン-ブタジエン共重合ゴムのかわりに、エチレン-ブロビレン-ジエン三元系弾性体(ブロビレン含有量43重量%，第三成分エチリデンノルボルネン、沃素価26、ポリマー-ム-ニ-粘度ML₁₊₄ 83(100°C)、以下「EPDM」と云う)を用い、またカーボンプラック(HAF)のかわりに、カーボンプラック(PEP)を用いたほかは、実施例7と同様にシートを作成し、そのシートを実施例7と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は202N/mmであり、伸びは300%であり、硬度は73であり、70時間経過後の圧縮永久歪は49.5%であつた。

実施例 9

実施例7において使用した溶液重合ランダムステレン-ブタジエン共重合ゴムのかわりに、結合

た。テトラメチルチラムジスルファイド1重量部およびジンクジメチルジオカルバメート1.5重量部を添加したほかは、混合方法および加硫方法を実施例1と同様に行なつた。得られた共加硫物の引張強度は157N/mmであり、伸びは250%であつた。硬度は78であり、耐油試験は10%であつた。70時間経過後の圧縮永久歪は36.2%であつた。

実施例 7

実施例1において使用したCHT50重量部ならびに結合ステレン量25重量%のステレン-ブタジエン溶液法ランダム共重合ゴム(△△ケミカル社製商品名 ソルブレン 1204 ポリマー-ム-ニ-粘度ML₁₊₄ 48(100°C))50重量部を実施例1と同様に混練した。得られた配合物にカーボンプラック(HAF)50重量部、酸化マグネシウム5重量部、硫黄0.6重量部、硫黄放出型化合物TT 2重量部、加硫促進剤CZ 1重量部、ステアリン酸亜鉛1重量部および老化防止剤として、老化防止剤NBC 1重量部を加え、実施例1と同様にシートを作成した。このシートを実施例1と同様に加硫を行なつた。

ステレン量25重量%のステレン-ブタジエンプロック共重合ゴム(△△ケミカル社製、商品名 ソルブレン 1205、ポリマー-ム-ニ-粘度 ML₁₊₄ 47(100°C))を用い、また老化防止剤として、2,2'-メチレン-ビ-ス-(4-メチル-6-第三-ブチルフェノール)を用いたほかは、実施例7と同様にシートを作成した。このシートを実施例7と同様に加硫を行なつた。得た共加硫物の引張強度は173N/mmであり、伸びは330%であり、硬度は76であり、70時間経過後の圧縮永久歪は42.7%であつた。

実施例 10

実施例9において使用したステレン-ブタジエンプロック共重合ゴムのかわりに、ポリブタジエンゴム(日本合成ゴム社製、商品名 JSR BRO1)を用いたほかは、実施例9と同様にシートを作成した。そのシートを実施例9と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は153N/mmであり、伸びは260%であり、硬度は75であり、70時間経過後の圧縮永久歪は29.0%であつた。

-----を実施例1と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は 152kg/cm²であり、伸びは 350% である。硬度は 70であり、70時間経過後の圧縮永久歪は 338% である。

実施例 11

実施例 6 において使用した硫黄を配合せず、そのかわりに硫黄放出型化合物 TT および加硫促進剤 P Z のかわりに、5.5 重量部の加硫促進剤 C Z を用いたほかは実施例 6 と同様に混練し、シートを作成した。このシートを実施例 11 と同様に加硫を行なつた。共加硫物の引張強度は 140kg/cm² であり、伸びは 290% である。硬度は 75 であり、70時間経過後の圧縮永久歪は 39.8% である。

実施例 12

実施例 6 において使用した硫黄を 0.2 重量部、硫黄放出型化合物 TT を 2.5 重量部および加硫促進剤 P Z のかわりに、2.5 重量部の加硫促進剤 C Z にかえたほかは、実施例 6 と同様に混練し、シートを作成した。このシートを実施例 11 と同様に加硫を行なつた。共加硫物の引張強度は 140kg/cm² であり、伸びは 290% である。硬度は 75 であり、70時間経過後の圧縮永久歪は 39.8% である。

得られた加硫物の引張強度は 137kg/cm² であり、伸びは 300% である。硬度は 72 であり、70時間経過後の圧縮永久歪は 50.2% である。

実施例 15

エピクロルヒドリン (93モル%) およびアリルグリシルエーテル (7モル%) からなる二元系弾性体 (以下「CHA」と云う) 50重量部と実施例 1 において使用したNBR 50重量部、カーボンブラック PEF 50重量部、ステアリン酸亜鉛 1重量部、酸化マグネシウム 5重量部、硫黄 0.6重量部、硫黄放出型化合物 TT 2重量部、加硫促進剤 C Z 1重量部および老化防止剤 NBC 1重量部を実施例 1 と同様に混練し、シートを作成した。このシートを実施例 1 と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は 196kg/cm² であり、伸びは 240% である。硬度は 76 であり、70時間経過後の圧縮永久歪は 36.0% である。またこの共加硫物を 150°C の温度で 24 時間老化試験を行なつた。試験後の共加硫物の引張強度は 181kg/cm² (保持率は 92.5%) であり、伸びは 120% (保持率は 50%)

であり、伸びは 290% であり、硬度は 75 であり、70時間経過後の圧縮永久歪は 39.6% である。

実施例 13

実施例 6 において使用した硫黄を配合せず、そのかわりに硫黄放出型化合物 TT を 5 重量部および加硫促進剤 P Z のかわりに、2.5 重量部の加硫促進剤 C Z にかえたほかは、実施例 6 と同様に混練し、シートを作成した。このシートを実施例 11 と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は 126kg/cm² であり、伸びは 320% である。硬度は 70 であり、70時間経過後の圧縮永久歪は 42.0% である。

実施例 14

実施例 13 において使用した加硫促進剤 C Z を 2 重量部に、また硫黄放出型化合物 TT のかわりに 4 重量部のジベンタメチレンテウラムテトラスルフィルド (大内新興社製、商品名 ノクセラー TRA、硫黄放出型化合物 TBA) にかえたほかは、実施例 13 と同様に混練し、シートを作成した。このシートを実施例 14 と同様に加硫を行なつた。

であり、硬度は 85 (変化は +9) である。

実施例 16

実施例 15 において使用した NBR のかわりに、実施例 10 において使用した EPDM を用いたほかは、実施例 15 と同様に混練し、シートを作成した。このシートを実施例 16 と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は 215kg/cm² であり、伸びは 370% である。硬度は 79% である。70時間経過後の圧縮永久歪は 50.5% である。

比較例 3

実施例 1 において使用した CHT 50 重量部、NBR 50 重量部、カーボンブラック PEF 50 重量部、ステアリン酸亜鉛 0.5 重量部、ステアリン酸 0.5 重量部、四三聚化鉛 2.5 重量部、酸化亜鉛 2.5 重量部、硫黄 1.5 重量部、2-メルカブトイミダゾリン 1.5 重量部および老化防止剤 NBC 1 重量部を実施例 1 と同様に混練し、シートを作成した。このシートを実施例 1 と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の圧縮永久歪は 69.5% である。

比較例 4

比較例3において使用したCHTのかわりに、実施例15において使用したCHAを用いたほかは、比較例3と同様に混練し、シートを作成した。得られた共加硫物の引張強度は226kg/cmであり、伸びは270%であった。硬度は76であり、圧縮永久歪は68.5%であった。さらにこの共加硫物を150℃において24時間老化試験を行なつた。試験後の共加硫物の引張強度は106kg/cm(保持率は47%)であり、伸びは90% (保持率は35%) であり、硬度は88(変化は+12) であった。

実施例 17

実施例1において使用した加硫促進剤CZの配合量を4重量部にかえたほかは、実施例1と同様に混練し、シートを作成した。このシートを実施例1と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は186kg/cmであり、伸びは330%であった。硬度は75であり、圧縮永久歪は54.5%であった。

実施例 18

実施例15において使用した硫黄の配合量を2重量部にかえたほかは、実施例15と同様に混練し、

の引張強度は180kg/cmであり、伸びは390%であった。硬度は74であり、圧縮永久歪は75.1%であった。この共加硫物を150℃において72時間老化試験を行なつた。試験後の共加硫物の引張強度は42kg/cmであり、伸びは120%であり、硬度は90%であった。

比較例 7

実施例16において使用した硫黄の配合量を6重量部にかえたほかは、実施例15と同様に混練し、シートを作成した。このシートを実施例15と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は235kg/cmであり、伸びは110%であった。硬度は89であり、圧縮永久歪は77.0%であった。この共加硫物を150℃において72時間老化試験を行なつた。試験後の共加硫物の引張強度は61kg/cmであり、伸びは30%であり、硬度は96%であった。

比較例 8

実施例15において使用した加硫促進剤CZの配合量を80重量部にかえたほかは、実施例15と同様に混練し、シートを作成した。このシートを実施

シートを作成した。このシートを実施例16と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は196kg/cmであり、伸びは190%であった。

硬度は80であり、圧縮永久歪は51.0%であった。

比較例 5

実施例1において使用した硫黄の配合量を6重量部にかえたほかは、実施例1と同様に混練し、シートを作成した。このシートを実施例1と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は220kg/cmであり、伸びは120%であり、硬度は88%であった。70時間経過後の圧縮永久歪は75.6%であった。さらにこの共加硫物を130℃において72時間老化試験を行なつた。試験後の共加硫物の引張強度は28kg/cmであり、伸びは50%であり、硬度は94%であった。

比較例 6

実施例1において使用した加硫促進剤CZの配合量を80重量部にかえたほかは、実施例1と同様に混練し、シートを作成した。このシートを実施例1と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物

例15と同様に加硫を行なつた。得られた共加硫物の引張強度は179kg/cmであり、伸びは580%であった。硬度は75であり、圧縮永久歪は73.5%であった。この共加硫物を130℃において72時間老化試験を行なつた。試験後の共加硫物の引張強度は30kg/cmであり、伸びは200%であり、硬度は85%であった。

出版人 昭和電工株式会社

代理人弁理士 鈴木杏一

5. 添付書類の目録

(1) 明細書	1通
(2) 願書副本	1通
(3) 委任状	1通

6. 前記以外の発明者

住所 神奈川県横浜市鶴見区仲子原
1-5-3 朝和電工株式会社

氏名 本山公雄

住所 東京都目黒区下目黒5丁目34番9号

氏名 植田秀臣